

· 师生笔谈 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201705011

www.dxhx.pku.edu.cn

## 铅与硝酸反应及影响因素

曹美达 李健生\* 都 京 张澜萃\*

(辽宁师范大学化学化工学院, 辽宁 大连 116029)

**摘要:** 铅与硝酸的反应比较复杂, 在无机化学教材和相关资料中对铅与硝酸反应的阐述不一致, 这将不利于学生在无机化学学习中对铅的基本性质的掌握。针对无机化学教材中存在的问题, 本文通过大量实验探究了铅与硝酸反应的条件以及硝酸浓度、反应温度、反应时间等对铅与硝酸反应的影响, 并考查了硝酸铅在不同浓度硝酸中溶解度的变化, 利用红外光谱(IR)和X射线粉末衍射(XRD)对铅与浓硝酸的反应产物进行了表征, 明确了铅易溶于稀硝酸而在浓硝酸中溶解度小的实质。

**关键词:** 铅; 浓硝酸; 硝酸铅; 溶解性; 影响因素

**中图分类号:** G64; O614

## The Reaction of Lead with Nitric Acid and Its Influencing Factors

CAO Mei-Da LI Jian-Sheng\* DU Jing ZHANG Lan-Cui\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning Province, P. R. China)

**Abstract:** The reaction of lead with nitric acid is very complicated. In inorganic chemistry textbooks and the related materials, the descriptions of the reaction between lead and nitric acid are not entirely identical, which will not be beneficial for students to master basic properties of lead in the study of inorganic chemistry. Aiming at this problem in inorganic chemistry teaching materials, through a lot of experiments, we studied the conditions of the reaction between lead and nitric acid, including the effects of nitric acid concentration, reaction temperature and reaction time, and investigated the solubility changes of lead nitrate in different concentrations of nitric acid. The reaction products of lead with concentrated nitric acid were characterized by infrared spectroscopy (IR) and X-ray powder diffraction (XRD). The essence that lead is easily soluble in dilute nitric acid and slightly soluble in concentrated nitric acid is clarified.

**Key Words:** Lead; Concentrated nitric acid; Lead nitrate; Solubility; Influencing factors

许多金属, 除了不活泼金属如 Au、Pt 等和某些稀有金属外, 几乎都与硝酸反应生成相应的硝酸盐<sup>[1]</sup>。由于硝酸具有强氧化性, 硝酸的还原产物因硝酸浓度、金属活泼性和温度不同而不同。对于金属活动性顺序表中位于氢前的某些金属, 如 Fe、Al、Cr 等, 与稀硝酸反应生成硝酸盐, 遇浓硝酸即被钝化, 因其表面生成的致密氧化膜阻止了反应继续进行<sup>[2]</sup>。Pb 也是位于氢前较活泼的金属, 在室温下与稀硝酸的反应和 Fe、Al、Cr 等金属相似, 生成硝酸盐。当 Pb 遇浓硝酸时是否像 Fe、Al、Cr 等金属一样被钝化呢? 许多无机化学教材中不乏关于 Pb 与稀硝酸反应及生成产物的阐述, 但对于 Pb 与浓硝酸的反应则没有更详细的表述。大多数认为 Pb 与稀硝酸反应, 而不与浓硝酸反应。一种说法

\*通讯作者, Email: l\_js212@163.com; zhanglancui@lnnu.edu.cn

基金资助: 辽宁师范大学本科教学改革研究项目 (LS201571); 辽宁师范大学教师指导本科生科研训练项目 (cx20160203)

认为“Pb与稀硝酸反应得到 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ，因 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 不溶于浓硝酸，(故)Pb不与浓硝酸反应”<sup>[3,4]</sup>；另一种说法认为“铅不与浓硝酸作用，与稀硝酸反应生成可溶的硝酸铅”<sup>[5]</sup>。针对以上说法，探究硝酸浓度、反应温度和反应时间对Pb与硝酸反应的影响，并考查 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在不同浓度硝酸中的溶解度及其对Pb与硝酸反应的影响，从根本上弄清Pb与硝酸反应的实质和条件是十分必要的。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

#### 1.1.1 仪器

傅里叶变换红外光谱仪(Bruker TENSOR-27, 德国); X射线粉末衍射仪(Bruker AXS D8 Advance, 德国); BS201S分析天平; SHB-II循环水式真空泵; 80-2D型台式离心机; SHZ-82A恒温振荡器; XTL-300体视显微镜。

#### 1.1.2 试剂

Pb粒、浓 $\text{HNO}_3$  (65%,  $14.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、无水乙醇均为分析纯; 实验用水为二次水(用 $\text{N}_2$ 除氧);  $\text{N}_2$ 采用高纯氮。

### 1.2 铅与硝酸的反应研究

硝酸是一种较强的氧化剂，硝酸浓度越大氧化性越强，同浓度的硝酸温度越高氧化性越强。Pb虽然是一种较活泼的金属，但其与硝酸，尤其是与浓硝酸反应表现出其特殊性，既不同于其与浓硫酸、浓盐酸反应生成难溶物阻止反应继续进行，也不同于其他金属在强氧化性浓酸中发生钝化反应。针对Pb与浓硝酸是否发生反应、生成产物是什么，如何更科学、更严密地阐述Pb与硝酸的反应这一问题，本文从硝酸浓度、反应温度、反应时间和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在硝酸中的溶解性等可能影响因素进行分析，研究探讨Pb与硝酸的反应。

#### 1.2.1 不同温度时铅与不同浓度硝酸的反应

计算配制不同浓度硝酸所需浓硝酸的量，用吸量管吸取不同体积的质量分数为65% (物质的量浓度为 $14.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )的浓硝酸，分别注入50.00 mL容量瓶中，以二次蒸馏水进行稀释、定容，摇匀后即配制成所需浓度的硝酸。配制浓度分别为1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、8.0、10.0、12.0、 $14.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸，贴好标签避光存放，备用。

考查硝酸浓度对反应的影响，具体操作为：分别准确移取5.00 mL上述配制的10种不同浓度的硝酸溶液于11支10 mL试管中(注： $14.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸2份)，再准确称取11份一定量的用稀硝酸去除表面氧化膜的Pb粒分别加入以上11支试管中，将试管封好后置于25 °C恒温振荡器内，震荡反应时间为1 h (注意观察反应现象和Pb粒表面变化；为了同时考查反应时间的影响，其中1份Pb与 $14.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓硝酸的反应延长至6 h)，可观察到所有试管中的Pb粒表面均附着一层白色固体。取出试管后，过滤分离出未反应的Pb粒和固体物，用二次水冲净Pb粒表面的附着物，再离心分离后，立即用干燥的 $\text{N}_2$ 将分离出的Pb粒吹干，准确称量剩余Pb粒的质量，根据反应前后Pb粒质量的变化计算25 °C时Pb的平均转化率分别为：6.99%、14.21%、23.62%、20.69%、7.59%、3.71%、1.65%、0.99%、0.17%、0.08% (6 h, 0.36%)。为了考查温度对反应的影响，在加热至恒温45 °C和65 °C下分别进行以上实验，其他操作及反应条件同25 °C实验。分别以Pb的转化率对硝酸的浓度 $c(\text{HNO}_3)$ 作图，得到图1所示曲线。

#### 1.2.2 硝酸铅在硝酸中的溶解性实验

为了探讨不同温度下 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在不同浓度硝酸中的溶解度变化规律，分别称取7份 $2.0000 (\pm 0.0003) \text{ g}$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 于10支10 mL离心试管中，用吸量管准确移取5.00 mL浓度分别为1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、8.0、10.0、12.0和 $14.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{HNO}_3$ 溶液分别注入以上试管内。将试管置于25 °C恒温振荡器中震荡1 h至 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶解平衡，离心分离出未溶解的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 固体，用无水乙

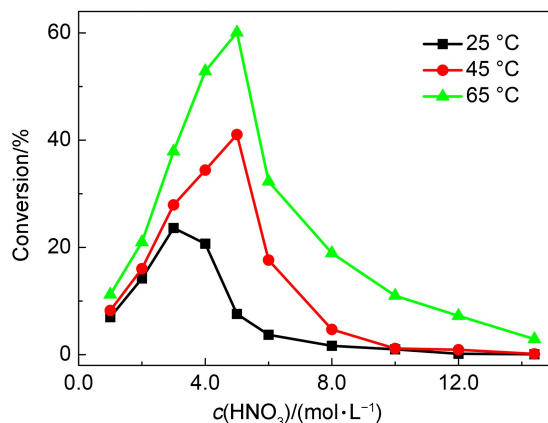
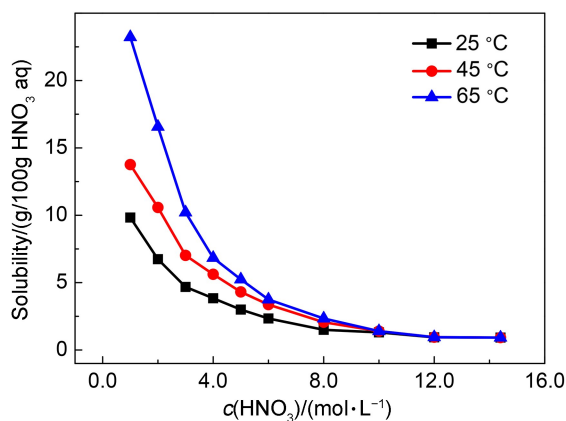


图1 不同温度时Pb与不同浓度硝酸反应的转化率变化曲线

醇洗涤, 自然干燥后称重。通过  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  的质量变化计算  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  在不同浓度硝酸溶液中的溶解量, 再计算出在 100 g 硝酸溶液中的溶解度。为了同时考查温度对  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶解度的影响, 在 45 °C 和 65 °C 下重复以上实验, 以  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  的溶解度对  $c(\text{HNO}_3)$  作图, 得到  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  在不同温度、不同浓度硝酸中的溶解度变化曲线(图2)。

图2 不同温度时  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  在不同浓度硝酸中的溶解度变化曲线

## 2 结果与讨论

### 2.1 铅与硝酸反应的实质及其产物的表征

硝酸有氧化性, 金属与稀、浓硝酸发生的氧化还原反应很复杂, 稀硝酸还原产物主要为 NO, 浓硝酸还原产物主要为  $\text{NO}_2$ 。Pb 与 Ge、Sn 均是中等活泼的金属, 与稀硝酸反应生成可溶性的低价硝酸盐。而与浓硝酸反应的情况则不同, Ge 和 Sn 可被浓硝酸氧化成最高氧化态的氧化物而发生“钝化”; Pb 与浓硝酸反应则生成  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。正如相关教材所述, “铅与锗、锡最大的不同点是, 氧化性很强的浓硝酸(浓硫酸)也不能将金属铅直接氧化至 Pb(IV)”<sup>[6,7]</sup>。从电极电势分析可知, 由于  $\varphi_{\text{A}}^{\ominus}(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0.803 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{A}}^{\ominus}(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0.983 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{A}}^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{A}}^{\ominus}(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1.46 \text{ V}$ , 所以从理论上推测: 不论是稀硝酸还是浓硝酸均可与 Pb 发生反应, 反应产物均为 Pb(II) 的盐  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 而不是 Pb(IV) 产物, 这也符合惰性电子对效应。实验也证明了 Pb 与浓硝酸的反应产物不可能是 Pb 的氧化物, 因为 Pb 的氧化物都具有明显的颜色, 如 PbO 为黄色、 $\text{PbO}_2$  为褐色、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$  为红色, 而实验中观察到 Pb 与浓硝酸反应得到的产物外观均为白色, 且在显微镜下观察为纯净的白色粉末状固体, 无其他颜色的杂

质, 初步推断生成物应为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。利用IR和XRD对其进行了进一步表征(图3)。图3a为白色固体产物样品与分析纯试剂 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的IR对比图。从图3a可以看出, 二者的各个振动峰完全吻合, 无杂质峰, 因此可确定生成的白色固体为单一产物 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ <sup>[8]</sup>。另外, 白色固体产物的XRD图谱(图3b上)显示出各个特征衍射峰19.56(111)、22.62(200)、25.33(210)、27.79(211)、32.21(220)、37.94(311)、39.70(222)、46.16(400)、50.58(331)、51.00(420)、57.34(422)和61.24(511), 与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的JCPDS标准卡片No. 36-1462的衍射数据(图3b下)一致, 表明生成物为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。由此说明Pb不能被浓硝酸钝化生成氧化物, 但可与其发生反应生成 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。

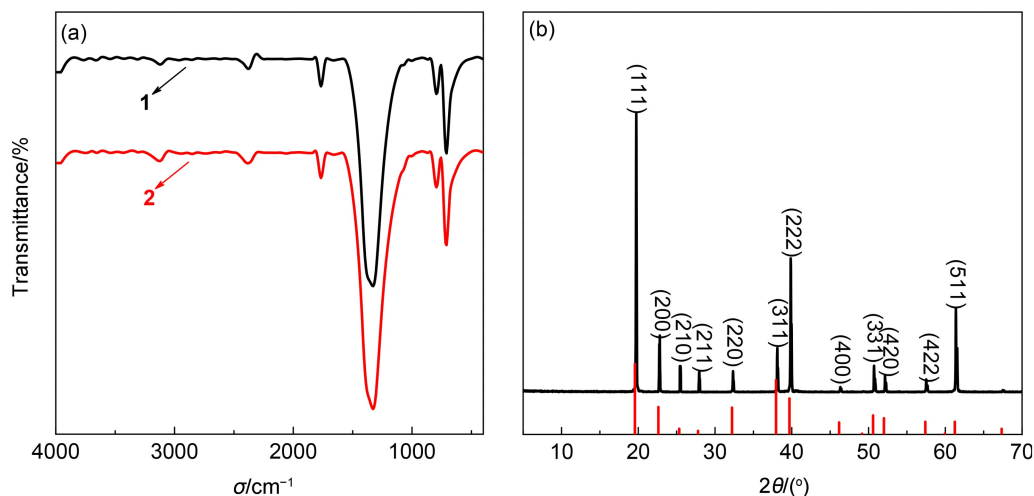


图3  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的IR光谱图(a)和XRD衍射图(b)

(a)中1为白色固体样品, 2为试剂 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

## 2.2 铅与硝酸反应的影响因素

### 2.2.1 硝酸浓度、反应温度和反应时间的影响

由图1结果可见, 在1.2.1实验中, 常温(25 °C)条件下当硝酸浓度从1.0增至3.0 mol·L<sup>-1</sup>时, 反应的转化率随着硝酸浓度增大而达到最高(23.62%), 稀硝酸还原产物主要是NO。之后随着硝酸浓度继续增大, 反应的转化率急剧下降, 当硝酸浓度达到6.0至14.4 mol·L<sup>-1</sup>时, 反应转化率下降趋势趋于平缓, 反应变得很微弱, 但在仅反应1 h时仍有3.71%–0.08%的Pb与硝酸发生了反应, 浓硝酸还原产物主要是NO<sub>2</sub>。从以上分析可知, Pb与稀、浓硝酸反应主要产物为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 硝酸的浓度直接影响Pb与其反应的进程和生成物的量。Pb在浓硝酸中并不像如前所述活泼金属Fe、Al、Cr等与浓氧化性酸发生钝化反应, 也不同于Pb与浓盐酸和浓硫酸生成难溶物质的反应。Pb与冷、浓硝酸反应很慢, 生成的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 虽然可溶于水, 但在冷、浓硝酸中的溶解度太小, 致使实验现象不明显, 但即使是 $c(\text{HNO}_3)$ 达到最大浓度(14.4 mol·L<sup>-1</sup>), 依然能观察到在Pb粒表面上附有少量白色固体, 且溶液也变为浅黄色。另外, 反应时间也是影响反应程度的重要因素, 如反应1 h后, Pb的转化率为0.08%, 当反应延长至6 h时, 转化率为0.36%。因而并不是真的“Pb不与浓硝酸反应”。那么, 升高反应温度能否增大 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在浓硝酸中的溶解度, 进而促使金属Pb与浓硝酸继续进行反应呢?

实验结果显示, 提高反应温度可加快反应速率、增加 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的生成量。当反应温度从25 °C升高到45、65 °C时, 可以观察到Pb与硝酸的反应随温度的升高变得快而剧烈, 生成的白色固体 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在铅粒表面和溶液中均明显增多。另外, 从图1也可以看出, 随着温度的升高, 各浓度的硝酸与Pb反应的最大转化率也随之提高, 反应的转化率从23.62%提高到34.41%至60.18%。且发现溶液冷却后, 有 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 固体析出, 推测这可能是由于升高温度使生成的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在硝酸中溶解量增大,

降低了对Pb表面的覆盖程度,从而促进Pb与硝酸的进一步反应。所以反应温度也是影响Pb与硝酸反应的重要因素之一。对于浓硝酸( $14.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),即使升高反应温度,其反应转化率变化也很小,但实验中观察到溶液颜色变深,这可能是因浓硝酸分解生成的红棕色 $\text{NO}_2$ 气体部分溶于水中所致,浓硝酸的受热分解也因此影响了浓硝酸与Pb的反应进行。

### 2.2.2 硝酸铅在硝酸中的溶解度的影响

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 易溶于水,在水中的溶解度为 $56.5\text{ g}$ ( $100\text{ g}$ 水, $20\text{ }^\circ\text{C}$ ),当条件发生改变时,如温度、同离子效应等都会影响其溶解度。从图2可以看出,当 $c(\text{HNO}_3) < 10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,温度从 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 提高至 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的溶解度随温度的升高而增大,温度是影响 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶解度的主要因素,通过增大 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的溶解度则可减少Pb表面 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 固体的堆积和覆盖,促进Pb与硝酸的继续反应。但当 $c(\text{HNO}_3) > 10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶解度随温度的变化改变很小,因溶液中存在大量的硝酸根离子阻止了 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的解离,同离子效应为主要影响因素,此时提高反应温度并不能增大 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的溶解度而促进Pb与硝酸的反应,相反,升高反应温度会发生浓硝酸的分解反应,实验中会观察到溶液由无色变为黄色且有气体产生。当温度相同时,3条曲线均显示出 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的溶解度随硝酸浓度的增大而减小,这主要是同离子效应影响所致。因此,Pb与硝酸反应生成产物 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的溶解度也是影响Pb与硝酸反应的重要因素之一。综上所述,当硝酸浓度为 $1\text{--}10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,通过提高反应温度可增大 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在浓硝酸中的溶解度,进而促进Pb与浓硝酸继续反应,当硝酸浓度大于 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,升高温度对反应的促进作用减小,此时以硝酸的分解反应为主要反应。

## 3 结 语

Pb与浓硝酸的反应不同于Pb与浓硫酸、浓盐酸的反应,也不同于同分族的锕和锡与浓硝酸的反应,Pb与硝酸的反应应该表述为:常温时Pb与稀硝酸反应缓慢;Pb与硝酸的反应受硝酸浓度、反应温度、反应时间和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在硝酸中的溶解度的影响;Pb在浓硝酸中不被钝化;Pb与硝酸反应生成 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在冷的浓硝酸中溶解度减小并覆盖在Pb的表面,从而阻碍了反应继续进行,故Pb与冷的浓硝酸反应现象不明显。

## 参 考 文 献

- [1] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 464–465.
- [2] 袁诗璞. 第十三讲——镀层的结合力(二). 电镀与涂饰, 2009, 28 (9), 44.
- [3] 河北师范大学, 辽宁师范大学, 福建师范大学, 山东师范大学, 吉林师范大学. 无机化学(下册). 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2016: 496–497.
- [4] 北京师范大学无机化学教研室, 华中师范大学无机化学教研室, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学(下册). 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2003: 679–680.
- [5] 车云霞, 申泮文. 化学元素周期系. 天津: 南开大学出版社, 1999: 115–116.
- [6] 宋天佑, 徐家宁, 程功臻, 王 莉. 无机化学(下册). 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2015: 528–529.
- [7] 姚守拙. 元素化学反应手册. 长沙: 湖南教育出版社, 1998: 367–370.
- [8] 李淑兰. 爆破器材, 1989, No. 6, 5.